

## UTILITY METER REMOTE AUTOMATIC READING SYSTEM

<b>Patent number:</b>	DE2005978
<b>Publication date:</b>	1970-09-17
<b>Inventor:</b>	
<b>Applicant:</b>	
<b>Classification:</b>	
- international:	G08C13/02
- european:	G01D4/00R1; G01D4/00R2; H04Q9/14
<b>Application number:</b>	DE19702005978 19700210
<b>Priority number(s):</b>	US19690807339 19690314

**Also published as:**

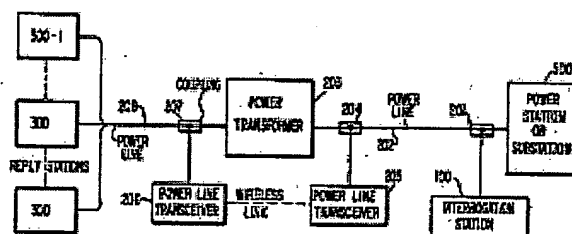
US3656112 (A1)  
NL7003102 (A)  
GB1270233 (A)  
FR2034960 (A1)  
ES376778 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for DE2005978

Abstract of corresponding document: **US3656112**

A digital data processing and communications system for a remote utility meter data acquisition system is disclosed. The system employs an electronic interrogator which may be either mobile or fixed. The interrogator transmits an encoded interrogation message to a designated fixed reply station associated with a utility meter. Upon receipt of a properly authenticated interrogation, the reply station transmits the utility meter reading back to the interrogator. The system is so designed that when more than one reply station is within range of the interrogation message, only the one reply station that is addressed in the interrogation message will transmit a reply. Thus, an interrogating operation may be carried out in which many reply stations are interrogated in successive order, with each station transmitting its reply in turn. Transmission between the interrogation station and the various reply stations may be via radio link, acoustic link, electric power line, or a combination thereof.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Date de la mise à la disposition du public  
de la demande . . . . . 19 décembre 1969.

(51) Classification internationale . . . . . **B 01 j 11/00//C 07 d 1/00.**

(21) Numéro d'enregistrement national . . . . . 69 10994.

(22) Date de dépôt . . . . . 10 avril 1969, à 9 h 50 mn.

(71) Déposant : INSTITUTUL DE CERCETARI PETROCHIM PLOIESTI, résidant en Roumanie.

Mandataire : Cabinet Malémont, 103, rue de Miromesnil, Paris (8°).

(54) **Procédé de préparation d'un catalyseur pour l'oxydation directe de l'éthylène en oxyde d'éthylène.**

(72) Invention : Ion Oprescu, Victor Parausanu, Ana Russu, Gavsul Musca, Alecu Popa et Constantin Jijovici.

(30) Priorité conventionnelle :

(32) (33) (31) *Demande de brevet déposée en Roumanie le 10 avril 1968, n° 56.390 aux noms de Ion Oprescu, Victor Parausanu, Ana Russu, Gavsul Musca, Alecu Popa et Constantin Jijovici.*

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un catalyseur à grande sélectivité, à base d'argent, déposé sur un support macroporeux et utilisé pour l'oxydation directe de l'éthylène en oxyde d'éthylène.

L'oxydation directe de l'éthylène en oxyde d'éthylène est effectuée en présence de catalyseurs à base d'argent déposés sur des supports macroporeux. Pour préparer la poudre catalytique active, on connaît plusieurs procédés consistant en la coprécipitation de l'argent des sels solubles, de préférence des nitrates, soit sous la forme de carbonate, soit sous la forme d'oxyde d'argent, conjointement avec des métaux alcalino-terreux employés comme stabilisateurs, ou dispersants de l'argent ; la poudre ainsi obtenue est déposée sur le support macroporeux et soumise à un régime thermique d'activation approprié.

Les catalyseurs ainsi obtenus présentent pour une sélectivité réduite, une grande productivité, ou pour une capacité de conversion réduite, une sélectivité élevée.

Le procédé selon l'invention supprime les désavantages précités, en ce que, en vue de réaliser un catalyseur amenant à une conversion de 30-50 % pour des sélectivités de 68-80 % dans la réaction d'oxydation directe de l'éthylène en oxyde d'éthylène, on utilise un mélange de carbonates d'argent avec addition de carbonates de certains métaux bivalents et d'oxyde d'argent en proportion de 1-50 % en poids par rapport à la poudre catalytique, l'oxyde d'argent inclus dans cette poudre catalytique étant obtenu soit directement, pendant la coprécipitation du carbonate d'argent, soit séparément, par précipitation d'un sel, de préférence du nitrate d'argent, avec un hydroxyde alcalin, de préférence de l'hydroxyde de potassium, la précipitation des composés d'argent se faisant à 10-30°C, de préférence à 18-20°C, le pH final de la solution précipitée étant de 10-14, de préférence de 10-12.

Les exemples suivants illustrent la réalisation du catalyseur selon l'invention.

Exemple 1. Dans 1300 g d'eau distillée on dissout, en agitant, 91,7 g de nitrate d'argent, 43,48 g de nitrate de calcium, et 9,61 g de nitrate de barium anhydre. Pour éloigner les halogénures d'argent formés du fait des impuretés contenues dans les nitrates et dans l'eau, la solution est filtrée sur un filtre G4. Dans la solution de nitrates ainsi purifiée, on introduit en agitant et en régime thermostatique de 18-20°C, pendant 1-5 minutes, 2,75 ml de solution de chlorure de potassium à 1,35 g/1000 ml H<sub>2</sub>O. Séparément, on dissout 59 g de carbonate de sodium anhydre dans 530 g d'eau, en agitant. Pour éliminer les traces d'halogènes, dans la solution de carbonate de sodium, on introduit 0,1 g de nitrate d'argent. L'halogénure et l'excès d'argent précipitent sous la forme de carbonate et sont filtrés. On coprécipite alors en agitant à 18-20°C les carbonates d'argent, de calcium, et de barium, jusqu'à un pH final de 10-12. Le

précipité de couleur jaune-verdâtre est filtré et lavé à l'eau déminéralisée et déshalogénée jusqu'à la disparition de l'ion nitrique dans les eaux de lavages. Le précipité est alors placé dans une capsule en porcelaine où il est séché à 100-110°C pendant 10-12 heures en atmosphère inerte, puis il est broyé jusqu'à la granulométrie de 0,01 mm.

L'oxyde d'argent nécessaire pour le mélange catalytique actif est préparé par dissolution de 20 g de nitrate d'argent dans 180 g d'eau déshalogénée et précipitation avec une solution 10 % d'hydroxyde de potassium, à 18-20°C tout en agitant. La solution d'hydroxyde introduite est calculée stoechiométriquement avec un excès de 10 %. Le précipité d'oxyde d'argent obtenu est filtré sur un filtre G4, lavé à l'eau déshalogénée jusqu'à la disparition de l'ion nitrique dans les eaux de lavage, séché en atmosphère inerte à 100-110°C pendant 8-10 heures, puis il est broyé jusqu'à la granulométrie de 0,01 mm.

Le support macroporeux pour le catalyseur est préparé à partir de 80 g d'alumine concrétionnée à 8 mm diamètre, avec une porosité de 50 % et des dimensions de pores de 100-200 microns, la surface spécifique étant inférieure à 1 m<sup>2</sup>/g. L'alumine est lavée trois ou quatre fois avec 250 ml d'eau déchlorurée, sous un vide 10-20 mm Hg. Après un dernier lavage, le support humide est introduit dans une capsule, en même temps que 10 g de diéthylèneglycol et 20 g d'eau déchlorurée, dans laquelle on a ajouté 1,12 ml de solution de chlorure de potassium, à 1,35 g/1000 ml H<sub>2</sub>O. La capsule est ensuite placée dans un bain-marie à 98-100°C pour évaporer le solvant.

Sur le support ainsi préparé on ajoute pendant 2-3 minutes un mélange catalytique bien homogénéisé, formé de 14 g de coprécipité (argent, calcium, barium) et 2 g d'oxyde d'argent, en agitant légèrement avec une baguette. L'opération est menée sous une atmosphère exempte de composés sulfureux, d'halogènes, d'acétylène et d'hydrogène.

Après l'évaporation de l'eau et la complète adhérence de l'agent actif au support, le catalyseur devient brun foncé et est activé dans un four chauffé à 350°C alimenté par un courant d'azote pur pour maintenir l'atmosphère inerte. Après une heure, le catalyseur est refroidi dans un dessiccateur à gel de silice exempt d'agents pouvant provoquer la pollution du catalyseur.

Le catalyseur fini contient 10,3 % d'argent, 1,1 % de calcium et 0,7 % de barium. L'oxyde d'éthylène est obtenu dans une installation formée d'un réacteur en verre, ayant une capacité utile de 100 cm<sup>3</sup>, thermostatée à l'aide d'un bain de sels et munie d'une alimentation dosée en réactifs air-éthylène et recyclage libre d'oxyde d'éthylène, fonctionnant à 235°C, à une vitesse spatiale de 4000 l/l catalyseur/heure avec un rapport air/éthylène de 8/1 en alimentation, à une concentration en éthylène de 9 % par rapport à la matière première et sous une pression de 850 mm Hg; pour une sélectivité de 72 %, la

conversion est de 40 %, et on obtient 6800 mg d'oxyde d'éthylène.

Exemple 2. Dans 376 g d'eau, on dissout 25,92 g de nitrate d'argent, 10,87 g de nitrate de calcium tétrahydraté, et 2,4 g de nitrate de barium ; la solution obtenue est filtrée sur un filtre G4. Dans la solution limpide, on ajoute  
5 en agitant 0,68 ml de solution de chlorure de potassium à 1,35 g/1000 ml H<sub>2</sub>O. La coprécipitation s'effectue à 18-20°C à l'aide d'une solution formée de 14,1 g de carbonate de sodium, 1 g d'hydroxyde de potassium, et 146 g d'eau, dont on a éliminé les halogènes de la même manière que dans l'exemple 1, jusqu'au pH final de 10-12.

10 Le coprécipité obtenu, contenant le mélange de carbonates d'argent, de calcium et de barium, ainsi que l'oxyde d'argent formé par la réaction avec l'hydroxyde de potassium, est filtré, lavé à l'eau déchlorurée, jusqu'à la disparition de l'ion nitrique, puis il est séché à 100-110°C pendant 10-12 heures, en atmosphère inerte, et il est broyé comme dans l'exemple 1.

15 Du précipité ainsi obtenu, 16 g sont utilisés pour imprégner 85 g de support macroporeux de carbure de silicium, à 48 % de porosité et de diamètre entre les pores de 100-180 microns, la méthode d'imprégnation étant similaire à celle de l'exemple 1.

Après activation et calcination pendant une heure à 380°C, sous atmosphère  
20 de gas inerte, le catalyseur obtenu est introduit dans l'installation décrite à l'exemple 1, où il réalise une conversion de 45 % pour une sélectivité de 68 %, en produisant 6500 mg oxyde d'éthylène .

Le catalyseur selon l'invention présente les avantages suivants :

- 25 - il procure une sélectivité supérieure à 68 % à une vitesse spatiale de 4000 l/l/h ;
- il agit à des températures modérées (230-260°C), donc il permet une mise en oeuvre facile ;
- il peut être utilisé à des vitesses spatiales de 4000-12000 l/l/h, sans diminution remarquable de la conversion ;
- 30 - il peut être utilisé pour oxyder de l'éthylène contenant jusqu'à 5 % d'éthane ;
- il peut être utilisé même dans le cas d'alimentation à concentration élevée en éthylène, grâce à la conversion élevée réalisée à chaque passage par l'installation ;
- 35 - il peut être utilisé dans les procédés d'oxydation avec de l'air ou de l'oxygène, son action n'étant pas entravée par la présence de concentrations élevées en bioxyde de carbone ;
- il peut être utilisé dans des procédés d'oxydation en présence d'un excès d'oxygène ou d'hydrocarbure ;
- 40 - en cas de pollution par les halogènes, il peut être réactivé par traitement dans un courant d'éthane-éthylène.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur à grande sélectivité pour l'oxy-  
dation directe de l'éthylène en oxyde d'éthylène, caractérisé en ce qu'il  
consiste à déposer, en proportion de 2 - 20 % en poids sur un support macro-  
5 poreux, un mélange de carbonate d'argent et de carbonates de métaux bivalents  
et d'oxyde d'argent, en proportion de 1-50 % en poids par rapport à la poudre  
catalytique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on obtient  
l'oxyde d'argent inclus dans le catalyseur, soit par précipitation directe,  
10 conjointement avec les carbonates, de la solution de nitrates, en utilisant  
comme agent de précipitation un mélange de carbonate et d'hydroxyde de calcium,  
soit séparément par précipitation d'une solution de nitrate d'argent avec un  
hydroxyde alcalin, de préférence l'hydroxyde de potassium.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la  
15 précipitation des carbonates et de l'oxyde d'argent est effectuée à des tempé-  
ratures de 10-30 ° C, de préférence à 18-20° C, le pH final de la solution de  
précipitation étant 10-14, de préférence 10-12.